

PAT-NO: JP411261077A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11261077 A
TITLE: SEMICONDUCTOR DEVICE
PUBN-DATE: September 24, 1999

INVENTOR-INFORMATION:
NAME COUNTRY
YAMAZAKI, SHUNPEI N/A
TERAMOTO, SATOSHI N/A
KOYAMA, JUN N/A
MIYANAGA, SHOJI N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD N/A

APPL-NO: JP10286264

APPL-DATE: October 8, 1998

INT-CL (IPC): H01L029/786, H01L021/336, H01L021/20, H01L021/205
H01L021/322, H01L027/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrict local concentration of a metal promoting crystallization of silicon, by a method wherein laser beams are irradiated after a heating process and a region which has specified spin density and is deemed to be a monocrystal in which a grain boundary does not exist substantially is formed.

SOLUTION: First, after a nitrogen oxide silicon film 102 is formed as an underlayer on a glass substrate 101, an amorphous silicon film 103 to be a crystalline silicon film is formed. Next, a nickel acetate solution containing a nickel element is coated on a surface of the amorphous silicon film 103. Heating is performed and the amorphous silicon film 103 is crystallized. This heating process is made in the atmosphere containing a halogen element. After

the crystalline silicon film is obtained, the reheating process is made in a solution containing halogen at a higher temperature than before. Still further, laser beams are irradiated after the second heating, and a region which has specified spin density of 3

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-261077

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl. H01L 29/786
H01L 21/336
H01L 21/20
H01L 21/205
H01L 21/322
H01L 27/12

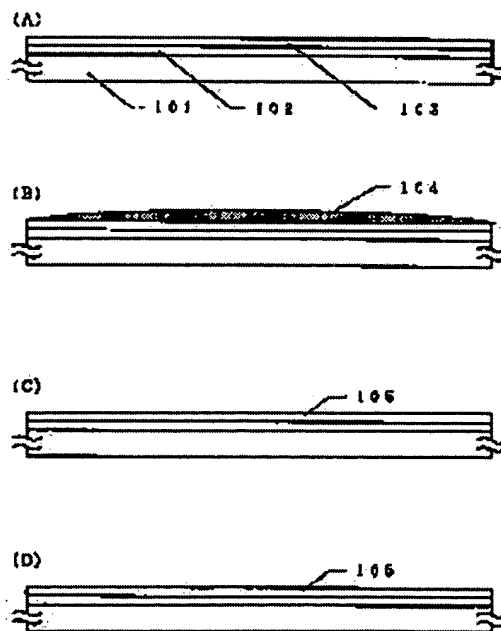
(21)Application number : 10-286264 (71)Applicant : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
CO LTD
(22)Date of filing : 08.10.1998 (72)Inventor : YAMAZAKI SHUNPEI
TERAMOTO SATOSHI
KOYAMA JUN
MIYANAGA SHOJI

(54) SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrict local concentration of a metal promoting crystallization of silicon, by a method wherein laser beams are irradiated after a heating process and a region which has specified spin density and is deemed to be a monocrystal in which a grain boundary does not exist substantially is formed.

SOLUTION: First, after a nitrogen oxide silicon film 102 is formed as an underlayer on a glass substrate 101, an amorphous silicon film 103 to be a crystalline silicon film is formed. Next, a nickel acetate solution containing a nickel element is coated on a surface of the amorphous silicon film 103. Heating is performed and the amorphous silicon film 103 is crystallized. This heating process is made in the atmosphere containing a halogen element. After the crystalline silicon film is obtained, the reheating process is made in a



solution containing halogen at a higher temperature than before. Still further, laser beams are irradiated after the second heating, and a region which has specified spin density of 3×10^{17} cm⁻³ and is deemed to be a monocrystal in which a grain boundary does not exist substantially is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3452808

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-261077

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 L 29/786

H 0 1 L 29/78

6 2 7 G

21/336

21/20

21/20

21/205

21/205

21/322

G

21/322

27/12

R

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-286264

(62) 分割の表示

特願平7-347821の分割

(22) 出願日

平成7年(1995)12月15日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 寺本 聡

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 小山 潤

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

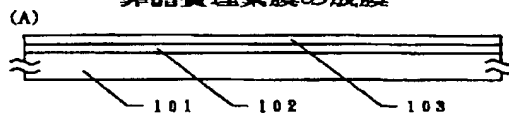
(54) 【発明の名称】 半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

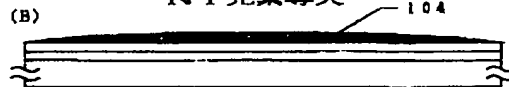
【課題】 珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して結晶性珪素膜を得る技術において、金属元素の影響を低減させる。

【解決手段】 絶縁表面上に珪素膜で構成された半導体層を有し、前記半導体層は実質的に結晶粒界が存在しない単結晶または実質的に単結晶とみなせる領域を含み、かつ $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下のスピン密度を有することを特徴とする。

非晶質珪素膜の成膜

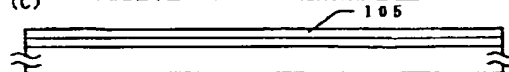


N i 元素導入

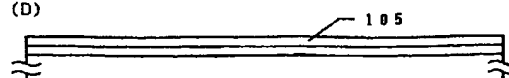


珪素含有雰囲気での

(C) 結晶化のための加熱処理



珪素含有雰囲気での第2の加熱処理



【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁表面上に珪素膜で構成された半導体層を有し、

前記半導体層は実質的に結晶粒界が存在しない単結晶または実質的に単結晶とみなせる領域を含み、かつ $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下のスピン密度を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項2】絶縁表面上に珪素膜で構成された半導体層を有し、

前記半導体層は実質的に結晶粒界が存在しない単結晶または実質的に単結晶とみなせる領域を含み、

前記半導体層中に水素を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 5$ 原子%以下含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】絶縁表面上に珪素膜で構成された半導体層を有し、

前記半導体層は実質的に結晶粒界が存在しない単結晶または実質的に単結晶とみなせる領域を含み、

前記半導体層の厚さは 100 \AA 以上であることを特徴とする半導体装置。

【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれか1項において、前記半導体装置は薄膜トランジスタであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本明細書で開示する発明は、薄膜トランジスタに代表される半導体装置の作製方法に関する。特に、ガラス基板や石英基板上に形成された結晶性を有する珪素薄膜を用いた半導体装置の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、珪素膜を用いた薄膜トランジスタが知られている。これは、ガラス基板や石英基板上に形成された珪素膜を用いて、薄膜トランジスタを構成する技術である。

【0003】ガラス基板や石英基板が利用されるのは、アクティブマトリクス型の液晶表示に上記薄膜トランジスタを利用するためである。従来は、非晶質珪素膜を用いて薄膜トランジスタが形成されてきたが、より高性能を求めるために結晶性を有する珪素膜（結晶性珪素膜という）を利用して薄膜トランジスタを作製することが試みられている。

【0004】結晶性珪素膜を用いた薄膜トランジスタは、非晶質珪素膜を用いたものに比較して、2桁以上の高運動率を行わすことができる。従って、これまで外付けのIC回路によって構成されていたアクティブマトリクス型の液晶表示装置の周辺駆動回路をガラス基板または石英基板上にアクティブマトリクス回路と同様に作り込むことができる。

【0005】このような構成は、装置全体の小型化や作製工程の簡略化に非常に有利なものとなる。また作製

ストの低減にもつながる構成となる。

【0006】一般に結晶性珪素膜は、非晶質珪素膜をプラズマCVD法や減圧熱CVD法で成膜した後、加熱処理、またはレーザー光の照射を行うことにより、結晶化させることにより得ている。

【0007】しかし、加熱処理の場合、結晶化にむらができたりし、なかなか必要とするような結晶性を広い面積にわたって得ることが困難であるのが現状である。

【0008】また、レーザー光の照射による方法も部分的には高い結晶性を得ることができるが、広い面積にわたり、良好なアニール効果を得ることが困難である。特に、良好な結晶性を得るような条件でのレーザー光の照射は、不安定になりやすい。

【0009】一方、特開平6-232059号に記載された技術は公知である。この技術は、非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する金属元素（例えばニッケル）を導入し、従来よりもより低い温度での加熱処理で結晶性珪素膜を得る技術である。

【0010】本発明人らの研究によれば、この方法で得られた結晶性珪素膜は、広い面積にわたって実用に耐える結晶性を有していることが判明している。

【0011】しかし、局所的に金属元素が集中して存在してしまうため、その導入量の制御が微妙であり、再現度や安定性（得られたデバイスの電気的な安定性）に問題があることが明らかになっている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本明細書で開示する発明は、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して得られた結晶性珪素膜における金属の局所的集中の問題を解決する技術を提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するために手段】本明細書で開示する発明は、非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する金属元素を意図的に導入し第1の加熱処理により前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、第2の加熱処理を行う工程と、前記珪素膜上に酸化窒化珪素膜を形成する工程と、を有し、前記第2の加熱処理は前記第1の加熱処理と同じまたはそれ以上の温度で行われることを特徴とする。

【0014】上記構成において、珪素の結晶化を助長する金属元素としてFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Auから選ばれた一種または複数種類のものが用いられる。特にニッケル元素を用いることがその再現性の高さや効果の高さから好ましい。

【0015】また第2の加熱処理は $550^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ の温度で行われる。さらに好ましくは、第2の加熱処理は $600^\circ\text{C} \sim 980^\circ\text{C}$ の温度で行われる。

【0016】またさらに第2の加熱処理の後にさらにレーザー光を照射して、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下のスピン密度を有し、かつ実質的に結晶粒界が存在しない単結晶ま

たは実質的に単結晶と見なせる領域を形成する。

【0017】

【作用】結晶化のための加熱処理を行った後にさらにそれより高い温度での加熱処理を行うことで、珪素の結晶化を助長するために意図的に導入した金属が膜中において局所的に集中してしまうことを抑制することができる。

【0018】

【実施例】〔実施例1〕本実施例では、ガラス基板上にニッケル元素を利用して結晶性珪素膜を得る技術を示す。

【0019】図1に本実施例の作製工程を示す。まず、コーニング1737ガラス基板（歪点667℃）101上に下地膜として酸化窒化珪素膜102を3000Åの厚さに成膜する。酸化窒化珪素膜の成膜は、原料ガスとしてシランとN₂Oガスと酸素とを用いたプラズマCVD法またはTEOSガスとN₂Oガスとを用いたプラズマCVD法で成膜する。

【0020】酸化窒化珪素膜は、後の工程においてガラス基板からの不純物（ガラス基板中には半導体の作製レベルで見て多量の不純物が含まれている）の拡散を強力に防止する機能を有している。

【0021】なお、この機能を最大限に得るためには、窒化珪素膜が最適であるが、窒化珪素膜が応力の関係でガラス基板からはがれてしまうので実用的ではない。また、下地膜として酸化珪素膜を用いることもできる。しかし、酸化珪素膜は、不純物に対するバリア効果が不十分である。

【0022】なおこの下地膜、可能な限りなるべく高い硬度とすることが重要なポイントとなる。これは、最終的に得られた薄膜トランジスタの耐久試験において、下地膜の方が硬い方が（即ち、そのエッチングレートが小さい方が）信頼性が高いことが判明している。

【0023】これは、下地膜の硬さがガラス基板からの不純物の進入の防止に関係しているからである。

【0024】次に後に結晶性珪素膜となる非晶質珪素膜103を500Åの厚さに減圧熱CVD法で成膜する。減圧熱CVD法を用いるのは、その方が後に得られる結晶性珪素膜の膜質が優れているからである。なお、減圧熱CVD法以外の方法としては、プラズマCVD法を用いることができる。この非晶質珪素膜103の膜厚は2000Å以下とすることが好ましい。

【0025】また、非晶質珪素膜103の膜厚の下限は、その成膜において、どれだけ薄い膜が成膜できるかによる。一般に100Å程度、実用的には200Å程度がその下限である。

【0026】また、この段階においては、膜中に不純物が混入しないように細心の注意を払うことが重要となる。こうして図1（A）に示す状態を得る。

【0027】次に10ppm（重量換算）のニッケル元

素を含んだニッケル酢酸塩溶液を非晶質珪素膜103の表面に塗布する。即ち、図1（B）に示すようにまず非晶質珪素膜103の表面にニッケル酢酸塩溶液の水膜104を形成し、それからスピンドライを利用してけいな容器を吹き飛ばす。即ち、スピンドライを行う。

【0028】このようにすることにより、ニッケル元素が非晶質珪素膜103の表面に接して保持された状態を得る。

【0029】なお、後の加熱工程における不純物の残留を考慮すると、酢酸ニッケル塩溶液を用いる代わりに硫酸ニッケルを用いることが好ましい。これは、酢酸ニッケル塩溶液は炭素を含んでおり、これが後の加熱工程において炭化して膜中に残留することが懸念されるからである。

【0030】ニッケル元素の導入量の調整は、溶液におけるニッケル元素の濃度を調整することにより、行うことができる。

【0031】そして、図1（C）に示す状態において、450℃～650℃の温度での加熱処理を行い、非晶質珪素膜103を結晶化させる。この加熱処理は、ハロゲン元素を含んだ雰囲気中で行う。ここでは、HClが3%含まれた窒素雰囲気中で行う。これは、結晶化と同時にニッケル元素を塩素の作用によりゲットングするためである。

【0032】雰囲気中におけるHClの濃度は、1～10%とすることが好ましい。この濃度以上とすると、珪素膜の表面が荒れてしまうので注意が必要である。またこの濃度以下であるとゲットリング効果が薄れてしまう。

【0033】また、上記加熱処理の雰囲気中には、酸化物が極力存在しないようにすることが重要となる。これは、ニッケルと酸素とが反応して、NiO_xが膜の表面や膜中に形成されてしまうからである。具体的には、酸素の含有量がppmオーダー、好ましくは1ppm以下であるような雰囲気とすることがよい。

【0034】また、このNiO_xが形成されてしまう現象を抑制するために上記加熱処理の雰囲気を還元雰囲気とすることも有用である。例えば、窒素（アルゴンでもよい）雰囲気中に3%（爆発限界を考慮する必要がある）の水素を混合させ、さらに1～10%のHClの混合させた雰囲気とすることは有効である。

【0035】また上記の加熱処理温度の下限は、その効果および再現性から見て、450度以上とすることが好ましい。またその上限は、使用するガラス基板の歪点以下とすることが必要である。ここでは、歪点が667℃のコーニング1737ガラス基板を用いているので、多少の余裕をみてその上限を650℃とする。

【0036】従って、石英基板を用いれば、さらに900℃程度までさらに加熱温度を高くすることが可能である。この場合、より高い結晶性を有する結晶性珪素膜を

得ることができる。またより短時間で結晶性珪素膜を得ることができる。

【0037】またHCl以外のガスとしては、HF、HBr、Cl₂、F₂、Br₂から選ばれた一種または複数種類のものを用いることができる。これらのガスは、雰囲気中での含有量（体積含有量）をHFであれば0.3～1.0%、HBrであれば1～2.0%、Cl₂であれば0.3～5%、F₂であれば0.1～3%、Br₂であれば0.3～1.0%とすることが好ましい。

【0038】図1(C)に示す加熱処理により、結晶性珪素膜を得たら、再度の加熱処理をハロゲン元素を含んだ溶液中で行う。この加熱処理は、前述の結晶化を行うために行った加熱処理よりも高い温度で行うことが非常に重要である。

【0039】この工程は、結晶化のために初期の段階で意図的に混入させたニッケル元素（その珪素の結晶化を助長する金属元素）を除去するための工程である。

【0040】ニッケルに代表される珪素の結晶化を助長する金属元素は、非晶質珪素膜の結晶化のためには非常に有用なもので、結晶化に際しては、重要な役割を果たす。

【0041】しかし、結晶性珪素膜が得られた後においては、半導体中で単位を形成したり、不安定要素として作用するので、極力排除することが望まれる。

【0042】そこで、ここでは、再度ハロゲン元素を含んだ雰囲気中において、加熱処理を行う。（図1(D)）

【0043】この加熱処理は、550℃～1050℃、好ましくは600℃～980℃の温度で行うことが好ましい。

【0044】これは、600℃以下でがその効果がえられず、1050℃を越えることは、石英で形成された治具が歪んでしまったり、装置に負担がかかるからである。（この意味で980℃以下が好ましい）

【0045】また、この加熱処理温度の上限は、使用するガラス基板の歪点以下の温度で行うことが必要である。使用するガラス基板の歪点以上の温度で加熱処理を行うと、基板が変形するので注意が必要である。

【0046】この2度目の加熱処理の雰囲気は、第1の結晶化を行った際のものと同じでよい。この加熱処理においては、加熱温度が600℃～750℃の場合は10時間～48時間、代表的には24時間とする。また加熱温度が750℃～900℃の場合は5時間～24時間、代表的には12時間とする。また加熱温度が900℃～1050℃の場合は1時間～12時間、代表的には6時間とする。

【0047】この工程を経ることにより、ニッケル元素の濃度を初期の1/10以下とすることができる。これは、何らハロゲン元素によるゲッタリングを行わない場合に比較して、ニッケル元素を1/10以下のできるこ

とを意味する。この効果は、他の金属元素を用いた場合でも同様に得られる。

【0048】この効果は、第2の加熱処理の時間を長くするか、第2の加熱処理の温度を高くすることにより、より高めることができる。

【0049】この2度目の加熱処理を行うことで、ニッケル元素が拡散し、局所的に集中した状態が発生してしまうことを抑制することができる。

【0050】なお、実施例1においては、その制御性の良さ、さらに簡便性からニッケル元素の導入を溶液を用いる例を示した。しかし、CVD法たスパッタ法によって、ニッケルまたはニッケルを含む膜を成膜する方法を利用してもよい。また、吸着法を用いて、ニッケル元素が非晶質珪素膜の表面に接して保持される方法を用いてもよい。

【0051】またこのことは、他の珪素の結晶化を助長する金属元素を利用する場合でも同様にいえることができる。

【0052】〔実施例2〕本実施例では、実施例1とは異なる形態の結晶成長を行わせる例に関する。本実施例は、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して、横成長と呼ばれる基板に平行な方向に結晶成長を行わす方法に関する。

【0053】図2に本実施例の作製工程を示す。まず、コーニング1737ガラス基板（石英基板でもよい）上に下地膜として酸化窒化珪素膜202を3000Åの厚さに成膜する。

【0054】次に非晶質珪素膜203を減圧熱CVD法でもって、500Åの厚さに成膜する。この非晶質珪素膜の厚さは、前述したように2000Å以下とすることが好ましい。

【0055】次に図示しない酸化珪素膜を1500Åの厚さに成膜し、それをパターニングすることにより、204で示されるマスクを形成する。このマスクは205で示される領域で開口が形成されており、その領域で下地の非晶質珪素膜203が露呈している。

【0056】開口203は、図面の奥行き及び手前方向に長手方向を有する細長い長方形を有している。この開口203の幅は20μm以上とすればよい。またその長手方向の長さは任意に決めればよい。

【0057】そして実施例1で示した重量換算で10ppmのニッケル元素を含んだ酢酸ニッケル溶液を塗布する。こうして、ニッケル元素が点線206で示されるように、露呈した非晶質珪素膜の表面と酸化珪素膜でなるマスク204の表面に接して保持された状態とする。

（図2(A)）

【0058】次に極力酸素を含まない窒素雰囲気中において、600℃、4時間の加熱処理を行う。すると、図2(B)の207で示されるような基板に平行な結晶成長が進行する。この結晶成長は、ニッケル元素が導入さ

れた開口205の領域から周囲に向かって進行する。この基板に平行な方向への結晶成長を横成長またはラテラル成長と称する。

【0059】なおこの結晶化のための第1の加熱処理を還元雰囲気で行うことは非常に有用である。

【0060】この横成長は、100 μ m以上にわたって行なうことができる。こうして横成長した領域を有する珪素膜208を得る。なお、開口205が形成されている領域においては、珪素膜の表面から下地界面に向かって縦成長とよばれる垂直方向への結晶成長が進行する。

【0061】そしてニッケル元素を選択的に導入するための酸化珪素膜でなるマスク204を除去し、図2(C)に示す状態を得る。この状態では、縦成長領域、横成長領域、結晶成長が及ばなかった領域(非晶質状態を有している)が珪素膜208中には存在している。

【0062】そしてこの状態で、HClを3%、さらに水素を3%含んだ窒素雰囲気中で640℃の温度で12時間の加熱処理を行う。このようにすることで、実施例1においても述べたように膜中におけるニッケル元素の濃度を減少させることができる。

【0063】この第2の加熱処理を行うことで、局所的に集中したニッケル元素を拡散させることができる。そして、局所的にニッケル元素が集中することによる問題を解決することができる。即ち、高密度のトラップ準位の形成や金属的な電気特性が表れる問題を抑制することができる。

【0064】次にバターンニングを行うことにより、横成長領域でなるパターン209を形成する。ここで、パターン209には、縦成長領域と非晶質領域、さらに横成長の先端領域が存在しないようにすることが重要である。

【0065】これは、縦成長と横成長の先端領域には、ニッケル元素が比較的高濃度に含まれているからである。また、非晶質領域はその電気的な特性が劣るからである。

【0066】このようにして得られた横成長領域でなるパターン209中に残留するニッケル元素の濃度は、実施例1で示した場合に比較してさらに低いものとすることができる。

【0067】これは、横成長領域中に含まれる金属元素の濃度がそもそも低いことにも起因する。具体的には、横成長領域でなるパターン209中のニッケル元素の濃度を10¹⁷cm⁻³のオーダーにすることが可能となる。

【0068】また横成長領域を利用して薄膜トランジスタを形成した場合、実施例1に示したような縦成長(実施例1の場合は全面が縦成長する)領域を領域を利用した場合に比較して、より高移動度を有するものを得ることができる。

【0069】ニッケル濃度を低くすることができるので、デバイスとしてその信頼性を高いものとするこ

できる。

【0070】〔実施例3〕本実施例は、本明細書に開示する発明を利用して、アクティブマトリクス型の液晶表示装置やアクティブマトリクス型のEL表示装置の画素領域に配置される薄膜トランジスタを作製する例を示す。

【0071】図3に本実施例の作製工程を示す。まず、実施例1または実施例2に示した工程によりガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する。そしてそれをバターンニングすることにより、図3(A)に示す状態を得る。

【0072】図3(A)に示す状態において、301がガラス基板、302が下地膜、303が結晶性珪素膜で構成された活性層である。ここで下地膜302は酸化窒化珪素膜を用いることが好ましい。また酸化窒化珪素膜中には、ハロゲン元素を含有させておくことが望ましい。これは、ハロゲン元素による金属イオンや可動イオンのゲッターリング作用が利用するためである。

【0073】図3(A)に示す状態を得たら、ゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜304を1000Åの厚さに成膜する。成膜方法は、酸素とシランとN₂Oとの混合ガスを用いたプラズマCVD法、またはTEOSとN₂Oとの混合ガスを用いたプラズマCVD法を用いる。

【0074】また酸化窒化珪素膜中にハロゲン元素を含有させることは、活性層中に存在するニッケル元素(その他珪素の結晶化を助長する金属元素)の影響で、ゲイト絶縁膜の絶縁膜としての機能が低下してしまうことを防ぐ意味で有用となる。

【0075】酸化窒化珪素膜とすることは、その緻密な膜質から、ゲイト絶縁膜中に金属元素が進入しにくくなるという有意性がある。ゲイト絶縁膜中に金属元素が進入すると、絶縁膜として機能が低下し、薄膜トランジスタの特性の不安定性やバラツキの原因となる。

【0076】なおゲイト絶縁膜としては、通常利用されている酸化珪素膜を用いることもできる。

【0077】ゲイト絶縁膜として機能する酸化窒化珪素膜304を成膜したら、後にゲイト電極として機能する図示しないアルミニウム膜をスパッタ法で成膜する。このアルミニウム膜中には、スカンジウムを0.2重量%含有させる。

【0078】アルミニウム膜中にスカンジウムを含有させるのは、後の工程において、ヒロックやウィスカーが発生することを抑制するためである。ヒロックやウィスカーは、加熱が行われることによって、アルミニウムの異常成長が発生し、針状あるいは刺状の突起部が形成されてしまうことをいう。

【0079】アルミニウム膜を成膜したら、図示しない緻密な陽極酸化膜を形成する。この陽極酸化膜は、3%の酒石酸を含んだエチレングリコール溶液を電解溶液として行う。即ち、この電解溶液中において、アルミニウ

ム膜を陽極、白金を陰極として陽極酸化を行うことで、アルミニウム膜の表面に緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。

【0080】この図示しない緻密な膜質を有する陽極酸化膜の膜厚は100Å程度とする。この陽極酸化膜が後に形成されるレジストマスクとの密着性を向上させる役割を有している。

【0081】なお、この陽極酸化膜の膜厚は、陽極酸化時の印加電圧によって制御することができる。

【0082】次にレジストマスク306を形成する。そしてアルミニウム膜を305で示されるパターンにパターニングする。こうして図3(B)に示す状態を得る。

【0083】ここで再度の陽極酸化を行う。ここでは、3%のシュウ酸水溶液を電解溶液として用いる。この電解溶液中において、アルミニウムのパターン305を陽極とした陽極酸化を行うことにより、308で示される多孔質状の陽極酸化膜が形成される。

【0084】この工程においては、上部に密着性の高いレジストマスク306が存在する関係で、アルミニウムパターンの側面に選択的に陽極酸化膜308が形成される。

【0085】この陽極酸化膜は、その膜厚を数μmまで成長させることができる。ここでは、その膜厚を600Åとする。なお、その成長距離は、陽極酸化時間によって制御することができる。

【0086】そして再度の緻密な陽極酸化膜の形成を行う。即ち、前述した3%の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として用いた陽極酸化を再び行う。すると、多孔質状の陽極酸化膜308中に電解溶液が進入する関係から、309で示されるように緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。

【0087】この緻密な陽極酸化膜309の膜厚は1000Åとする。

【0088】ここで、露呈した酸化窒化珪素膜304をエッチングする。このエッチングはドライエッチングを利用するのが有用である。さらに酢酸と硝酸とリン酸とを混合した混酸を用いて多孔質状の陽極酸化膜308を除去する。こうして図3(D)に示す状態を得る。

【0089】図3(D)に示す状態を得たら、不純物イオンの注入を行う。ここでは、Nチャネル型の薄膜トランジスタを作製するためにP(リン)イオンの注入をプラズマドーピング法でもって行う。

【0090】この工程においては、ヘビードープがされる311と315の領域とライトドープがされる312と314の領域が形成される。これは、残存した酸化珪素膜310の一部が半透過なマスクとして機能し、注入されたイオンの一部がそこで遮蔽されるからである。

【0091】そしてレーザー光または強光の照射を行うことにより、不純物イオンが注入された領域の活性化を行う。こうして、ソース領域311、チャネル形成領域

313、ドレイン領域315、低濃度不純物領域312と314が自己整合的に形成される。

【0092】ここで、314で示されるのが、LDD(ライトドープドレイン)領域と称される領域である。(図3(D))

【0093】なお、緻密な陽極酸化膜309の膜厚を2000Å以上というように厚くした場合、その膜厚でもってチャネル形成領域313の外側にオフセットゲイト領域を形成することができる。

【0094】本実施例においてもオフセットゲイト領域は形成されているが、その寸法が小さいのでその存在による寄与が小さく、また図面が煩雑になるので図中には記載していない。

【0095】次に層間絶縁膜316として酸化珪素膜、または窒化珪素膜、またはその積層膜を形成する。層間絶縁膜としては、酸化珪素膜または窒化珪素膜上に樹脂材料でなる層を形成して構成してもよい。

【0096】そしてコンタクトホール形成を行い、ソース電極317とドレイン電極318の形成を行う。こうして図3(E)に示す薄膜トランジスタが完成する。

【0097】〔実施例4〕本実施例は、実施例3に示す構成において、ゲイト絶縁膜304の形成方法に関する。基板として石英基板や耐熱性の高いガラス基板を用いた場合、ゲイト絶縁膜の形成方法として、熱酸化法を用いることが好ましい。

【0098】熱酸化法で成膜されや酸化膜は、絶縁膜として緻密で内部に可動するような電荷が存在することがないので、ゲイト絶縁膜として最適なものの一つとなる。

【0099】熱酸化膜の形成方法としては、950℃の温度の酸化性雰囲気中において、処理を行う例を挙げることができる。

【0100】この際、酸化性雰囲気中にHCl等を混合させることは有効となる。このようにすることで、熱酸化膜の形成と同時に活性層中に存在する金属元素を除去することができる。

【0101】また、酸化性雰囲気中にN₂Oガスを混合し、窒素成分を含有した熱酸化膜を形成することも有効である。ここでN₂Oガスの混合比を最適化すれば、熱酸化法による酸化窒化珪素膜を得ることも可能である。

【0102】ここでは熱酸化法によって、ゲイト絶縁膜を形成する例を示した。しかし、他の方法として、熱CVD法により、ゲイト絶縁膜を形成することもできる。この場合もN₂Oまたはアンモニアを用いて、窒素成分を含有させることが有効となる。

【0103】〔実施例5〕本実施例は、図3に示すのとは異なる工程で薄膜トランジスタを作製する例を示す。

【0104】図4に本実施例の作製工程を示す。まず、実施例1または実施例2に示した工程によりガラス基板上に結晶性珪素膜を形成する。そしてそれをパターン

グすることにより、図4(A)に示す状態を得る。

【0105】図4(A)に示す状態において、401がガラス基板、402が下地膜、403が結晶性珪素膜で構成された活性層である。ここで下地膜402は酸化窒化珪素膜を用いることが好ましい。

【0106】図4(A)に示す状態を得たら、ゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜404を1000Åの厚さに成膜する。成膜方法は、酸素とシランと N_2O との混合ガスを用いたプラズマCVD法、またはTEOSと N_2O との混合ガスを用いたプラズマCVD法を用い

る。【0107】なおゲイト絶縁膜としては、通常利用されている酸化珪素膜を用いることもできる。

【0108】ゲイト絶縁膜として機能する酸化窒化珪素膜404を成膜したら、後にゲイト電極として機能する図示しないアルミニウム膜をスパッタ法で成膜する。このアルミニウム膜中には、スカンジウムを0.2重量%含有させる。

【0109】アルミニウム膜を成膜したら、図示しない緻密な陽極酸化膜を形成する。この陽極酸化膜は、3%の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として行う。即ち、この電解溶液中において、アルミニウム膜を陽極、白金を陰極として陽極酸化を行うことで、アルミニウム膜の表面に緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。

【0110】この図示しない緻密な膜質を有する陽極酸化膜の膜厚は100Å程度とする。この陽極酸化膜が後に形成されるレジストマスクとの密着性を向上させる役割を有している。

【0111】なお、この陽極酸化膜の膜厚は、陽極酸化時の印加電圧によって制御することができる。

【0112】次にレジストマスク405を形成する。そしてアルミニウム膜を306で示されるパターンにパターニングする。

【0113】ここで再度の陽極酸化を行う。ここでは、3%のシュウ酸水溶液を電解溶液として用いる。この電解溶液中において、アルミニウムのパターン406を陽極とした陽極酸化を行うことにより、407で示される多孔質状の陽極酸化膜が形成される。

【0114】この工程においては、上部に密着性の高いレジストマスク405が存在する関係で、アルミニウムパターンの側面に選択的に陽極酸化膜407が形成される。

【0115】この陽極酸化膜は、その膜厚を数 μm まで成長させることができる。ここでは、その膜厚を600Åとする。なお、その成長距離は、陽極酸化時間によって制御することができる。

【0116】そして再度の緻密な陽極酸化膜の形成を行う。即ち、前述した3%の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液を電解溶液として用いた陽極酸化を再び行

う。すると、多孔質状の陽極酸化膜407中に電解溶液が進入する関係から、408で示されるように緻密な膜質を有する陽極酸化膜が形成される。

【0117】ここで、最初の不純物イオンの注入を行う。この工程は、レジストマスク405を除去してから行ってもよい。

【0118】この不純物イオンの注入によって、ソース領域409とドレイン領域411が形成される。また410の領域には不純物イオンが注入されない。

【0119】次に酢酸と硝酸とリン酸とを混合した混酸を用いて多孔質状の陽極酸化膜307を除去する。こうして図4(D)に示す状態を得る。

【0120】図4(D)に示す状態を得たら、再度不純物イオンの注入を行う。この不純物イオンは最初の不純物イオンの注入条件よりライトドーピングの条件で行う。

【0121】この工程において、ライトドープ領域412と413が形成される。そして414で示される領域がチャネル形成領域となる。(図4(D))

【0122】そしてレーザー光または強光の照射を行うことにより、不純物イオンが注入された領域の活性化を行う。こうして、ソース領域409、チャネル形成領域414、ドレイン領域411、低濃度不純物領域412と413が自己整合的に形成される。

【0123】ここで、413で示されるのが、LDD(ライトドープドレイン)領域と称される領域である。(図4(D))

【0124】次に層間絶縁膜314として酸化珪素膜、または窒化珪素膜、またはその積層膜を形成する。層間絶縁膜としては、酸化珪素膜または窒化珪素膜上に樹脂材料でなる層を形成して構成してもよい。

【0125】そしてコンタクトホール416の形成を行い、ソース電極416とドレイン電極417の形成を行う。こうして図4(E)に示す薄膜トランジスタが完成する。

【0126】〔実施例6〕本実施例は、Nチャネル型の薄膜トランジスタとPチャネル型の薄膜トランジスタとを相補型に構成した例に関する。

【0127】本実施例に示す構成は、例えば、絶縁表面上に集積化された各種薄膜集積回路に利用することができる。また、例えばアクティブマトリクス型の液晶表示装置の周辺駆動回路に利用することができる。

【0128】まず図5(A)に示すようにガラス基板501上に下地膜502として酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜を成膜する。好ましくは酸化窒化珪素膜を用いることがよい。

【0129】さらに図示しない非晶質珪素膜をプラズマCVD法または減圧熱CVD法でもって成膜する。さらに実施例1または実施例2に示した方法により、この非晶質珪素膜を結晶性珪素膜に変成する。

【0130】そして得られた結晶性珪素膜をパターニン

グして、活性層503と504を得る。こうして図5(A)に示す状態を得る。

【0131】なおここでは、活性層の側面を移動するキャリアの影響を抑制するために、図5(A)に示した状態において、HClを3%含んだ窒素雰囲気中にて650℃、10時間の加熱処理を行う。

【0132】活性層の側面に金属元素の存在によるトラップ準位が存在すると、OFF電流特性の悪化を招くので、ここで示すような処理を行い、活性層の側面における準位の密度を低下させておくことは有用である。

【0133】さらにゲイト絶縁膜を構成する酸化窒化珪素膜505を成膜する。ここで、基板として石英を用いるならば、前述の熱酸化法を用いることが好ましい。

【0134】そして後にゲイト電極を構成するための図示しないアルミニウム膜を4000Åの厚さに成膜する。アルミニウム膜以外には、陽極酸化可能な金属(例えばタンタル)を利用することができる。

【0135】アルミニウム膜を形成したら、前述した方法により、その表面に極薄い緻密な陽極酸化膜を形成する。

【0136】次にアルミニウム膜上に図示しないレジストマスクを配置し、アルミニウム膜のパターニングを行う。そして、得られたアルミニウムパターンを陽極として陽極酸化を行い、多孔質状の陽極酸化膜508と509を形成する。この多孔質状の陽極酸化膜の膜厚は例えば5000Åとする。

【0137】さらに再度緻密な陽極酸化膜を形成する条件で陽極酸化を行い、緻密な陽極酸化膜510と511を形成する。ここで緻密な陽極酸化膜510と511の膜厚は800Åとする。こうして図5(B)に示す状態を得る。

【0138】さらに露呈した酸化珪素膜505をドライエッチングによって除去し、図5(C)に示す状態を得る。

【0139】図5(C)に示す状態を得たら、酢酸と硝酸とリン酸を混合した混酸を用いて、多孔質状の陽極酸化膜508と509を除去する。こうして図5(D)に示す状態を得る。

【0140】ここで、交互にレジストマスクを配置して、左側の薄膜トランジスタにPイオンが、右側の薄膜トランジスタにBイオンが注入されるようにする。

【0141】この不純物イオンの注入によって、高濃度のN型を有するソース領域514とドレイン領域517が自己整合的に形成される。

【0142】また、低濃度にPイオンがドーパされた弱いN型を有する領域515が同時に形成される。また、チャネル形成領域516が同時に形成される。

【0143】515で示される弱いN型を有する領域が形成されるのは、残存したゲイト絶縁膜512が存在するからである。即ち、ゲイト絶縁膜512を透過したP

イオンがゲイト絶縁膜512によって一部遮蔽されるからである。

【0144】また同様な原理により、強いP型を有するソース領域521とドレイン領域518が自己整合的に形成される。また、低濃度不純物領域520が同時に形成される。また、チャネル形成領域519が同時に形成される。

【0145】なお、緻密な陽極酸化膜510と511の膜厚が2000Åというように厚い場合には、その厚さでチャネル形成領域に接してオフセットゲイト領域を形成することができる。

【0146】本実施例の場合は、緻密な陽極酸化膜510と511の膜厚が1000Å以下と薄いので、その存在は無視することができる。

【0147】そして、レーザー光または強光の照射を行い、不純物イオンが注入された領域のアニールを行う。

【0148】そして図5(E)に示すように層間絶縁膜として窒化珪素膜522と酸化珪素膜523を成膜する。それぞれの膜厚は1000Åとする。なお、酸化珪素膜523は成膜しなくてもよい。

【0149】ここで、窒化珪素膜によって、薄膜トランジスタが覆われることになる。窒化珪素膜は緻密であり、また界面特性がよいので、このような構成とすることで、薄膜トランジスタの信頼性を高めることができる。

【0150】さらに樹脂材料でなる層間絶縁膜524をスピンコート法を用いて形成する。ここでは、層間絶縁膜524の厚さは1μmとする。(図5(E))

【0151】そしてコンタクトホールを形成を行い、左側のNチャネル型の薄膜トランジスタのソース電極525とドレイン電極526を形成する。また同時に右側の薄膜トランジスタのソース電極527とドレイン電極526を形成する。ここで、526は共通に配置されたものとなる。

【0152】こうして、相補型に構成されたCMOS構造を有する薄膜トランジスタ回路を構成することができる。

【0153】本実施例に示す構成においては、薄膜トランジスタを窒化膜で覆い、さらに樹脂材料によって覆った構成が得られる。この構成は、可動イオンや水分の侵入しにくい耐久性の高いものとすることができる。

【0154】また、さらに多層配線を形成したような場合に、薄膜トランジスタと配線との間に容量が形成されてしまうことを防ぐことができる。

【0155】(実施例7)本実施例は、実施例1または実施例2で得た結晶性珪素膜に対して、さらにレーザー光の照射を行うことにより、単結晶または実質的に単結晶と見なせる領域を形成する構成に関する。

【0156】まず実施例1に示したようにニッケル元素の作用を利用して結晶性珪素膜を得る。そして、その膜

に対してエキシマレーザー（例えばKrFエキシマレーザー）を照射して、さらにその結晶性を助長させる。

【0157】このような方法で結晶化を大きく助長させた膜は、ESRで計測した電子スピン密度が 3×10^{17} 個 cm^{-3} 以下であり、またSIMSで計測した最低値として当該ニッケル元素濃度を $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下で有し、さらに単結晶と見なすことができる領域を有するものとなる。

【0158】この領域には、実質的に結晶粒界が存在しておらず、単結晶珪素ウエハーに匹敵する高い電気的な特性を得ることができる。

【0159】またこの単結晶と見なせる領域は、水素を5原子%以下 $\sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 程度含んでいる。この値は、SIMS（2次イオン分析方法）による計測より明らかにされる。

【0160】このような単結晶または単結晶と見なせる領域を利用して薄膜トランジスタを作製することで、単結晶ウエハーを利用して作製したMOS型トランジスタに匹敵するものを得ることができる。

【0161】〔実施例8〕本実施例は、図3～5で示したような薄膜トランジスタの作製工程において、ゲイト絶縁膜の作製を熱CVD法で成膜した場合の例を示す。熱CVD法でゲイト絶縁膜を形成する場合は、高温で加熱することが必要とされるので、基板として石英を用いることが望ましい。

【0162】ここでは、HClを体積比率で3%含んだ酸素ガスを利用して、減圧熱CVD法により、ゲイト絶縁膜を形成する例を示す。このような方法で得られたゲイト絶縁膜は、活性層中に存在する金属元素の進入によって、その電気的な特性が変化しにくいものとする

ことができる。

【0163】〔実施例9〕本実施例は、実施例1または実施例2に示す工程において、第2の加熱処理を酸素を主成分とする雰囲気とすることを特徴とする。例えば、酸素雰囲気中にHClを3%含有させ、その雰囲気中において加熱処理を行うことを特徴とする。

【0164】前述したように、結晶化を行うための第1の加熱処理においては、雰囲気中において酸素が存在していることは、局所的に酸化ニッケルが形成されてしまうので好ましくない。

【0165】しかし、第2の加熱工程においては、表面に存在する金属元素はほとんど無いので、雰囲気を酸素主成分としても特に問題とはならない。

【0166】一方、この第2の加熱処理において雰囲気

を酸素を主成分としたものとする、加熱処理と同時に珪素膜の表面に極薄い酸化膜（熱酸化膜）が形成される。この酸化膜は良好な界面特性を有したものであり、後のゲイト絶縁膜の下地膜（最終的にゲイト絶縁膜と一体化する）として有効に機能する。

【0167】また、珪素膜の保護する保護膜としても機能する。特に、第2の加熱処理の後にさらにレーザー光の照射を併用する場合は、この酸化膜が存在することは非常に有用なものとなる。

【0168】即ち、レーザー光の照射による膜表面の荒れを最小限にするために有効な保護膜となる。

【0169】〔実施例10〕本実施例は、実施例1に示す工程において、下地膜の表面に直接ニッケル元素を導入する例を示す。この場合、ニッケル元素は非晶質珪素膜の下面に接して保持されることになる。

【0170】

【発明の効果】本明細書で開示する発明を利用することで、珪素の結晶化を助長する金属元素を利用して得られた結晶性珪素膜における金属の局所的集中の問題を解決することができる。そして信頼性の高い薄膜トランジスタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 結晶性珪素膜を得る工程を示す図。

【図2】 結晶性珪素膜を得る工程を示す図。

【図3】 薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。

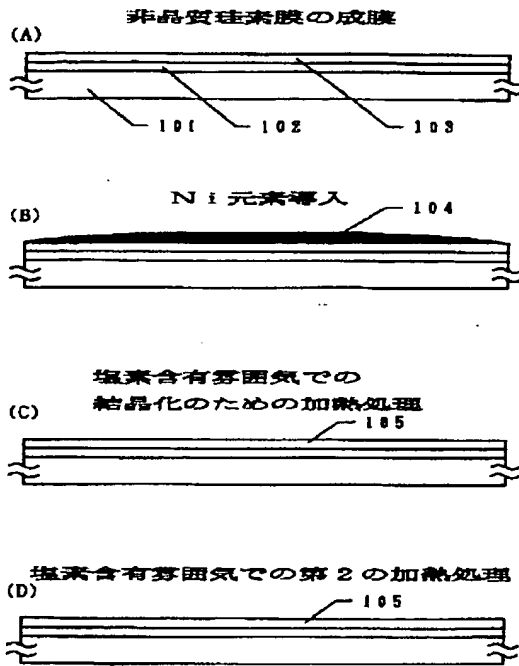
【図4】 薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。

【図5】 薄膜トランジスタを作製する工程を示す図。

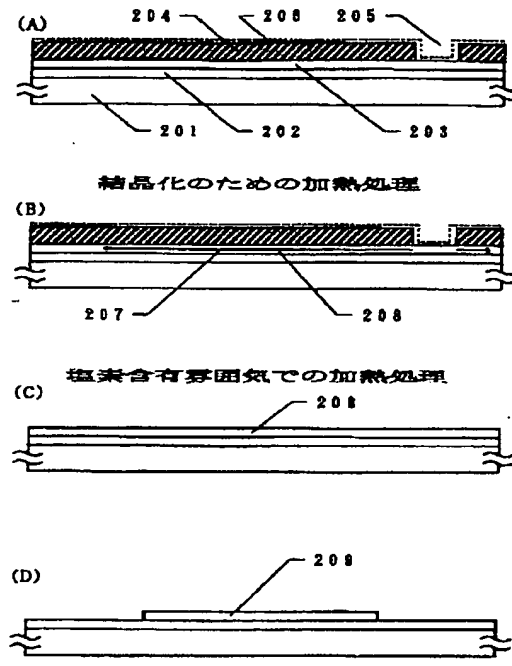
【符号の説明】

101	ガラス基板または石英基板
102	下地膜（酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜）
103	非晶質珪素膜
104	ニッケルを含んだ溶液の水膜
105	結晶性珪素膜
201	ガラス基板または石英基板
202	下地膜（酸化珪素膜または酸化窒化珪素膜）
203	非晶質珪素膜
204	酸化珪素膜でなるマスク
205	開口部
206	接して保持されたニッケル
207	基板に平行な方向への結晶成長の方向
208	珪素膜
209	パターン化された珪素膜

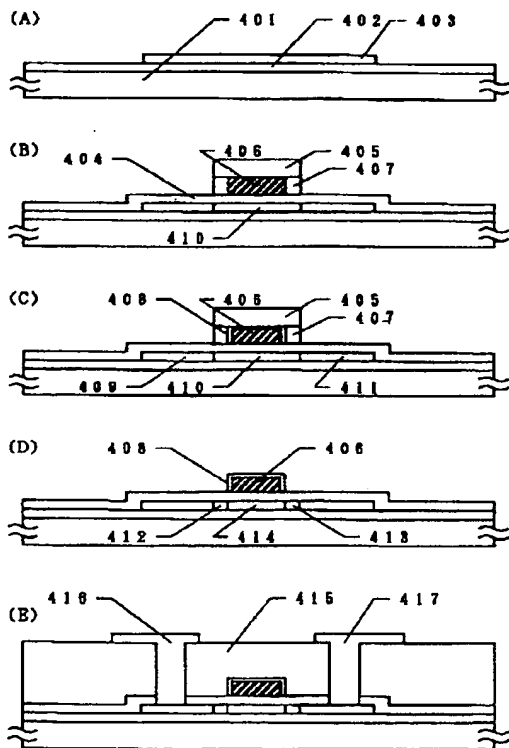
【図1】



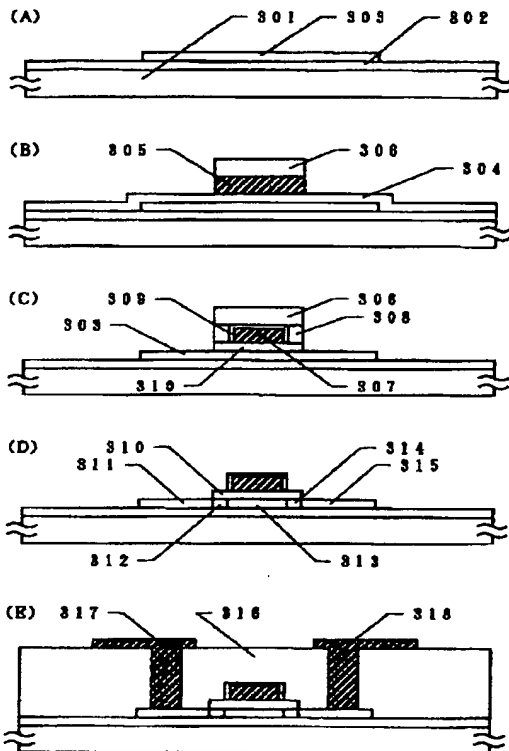
【図2】



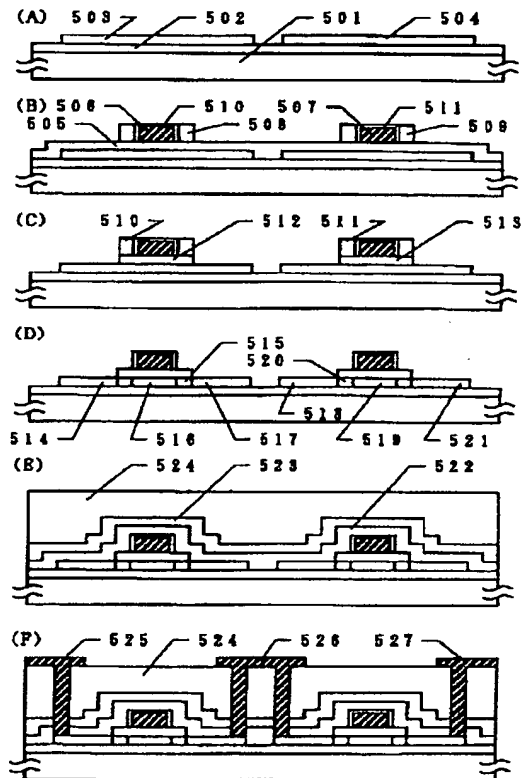
【図4】



【図3】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01L 27/12

識別記号

F I
H01L 29/78

616A
618Z

(72)発明者 宮永 昭治
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内